

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭59-219330

⑤ Int. Cl.³
 C 08 G 73/10

識別記号

庁内整理番号
 7342-4 J

④ 公開 昭和59年(1984)12月10日

発明の数 5
 審査請求 未請求

(全 22 頁)

⑭ ポリイミド、その製造方法および用途

① 特 願 昭59-98907

② 出 願 昭59(1984)5月18日

優先権主張 ③ 1983年5月18日 ③ スイス(C
 H)① 2690/83 - 0
 ③ 1983年10月12日 ③ スイス(C
 H)① 5571/83 - 6

⑦ 発 明 者 ヨーゼフ・プフアイフアー
 スイス連邦国4106テルヴィル・
 ブルンマツトシュトラッセ32

⑧ 出 願 人 チバーガイギー・アクチエンゲ
 ゼルシャフト
 スイス連邦国4002バーゼル・ク
 リベツクシュトラッセ141

④ 代 理 人 弁理士 若林忠

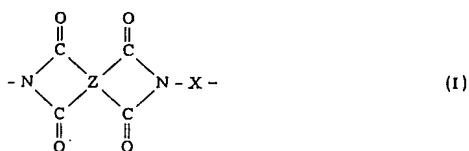
明 細 書

1. 発明の名称

ポリイミド、その製造方法および用途

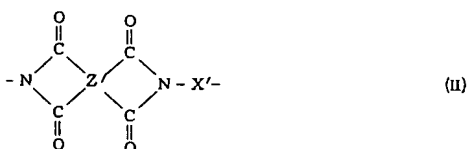
2. 特許請求の範囲

1. 実質的に式 I



で示される少なくとも1つの構成要素 5 ~

100 mol % および式 II



で示される少なくとも1つの構成要素 95 ~

0 mol % からなる、少なくとも1種類の芳香
 族テトラカルボン酸と少なくとも1種類の芳香

族ジアミンとのホモポリイミドまたはコポリイミド〔式中、Zは置換されていてもよい4価の芳香族基であつて、各々2個のカルボニル基はそのオルト位またはペリ位に結合しているものとし、Xは芳香族ジアミンの2価の残基を表わし、Z'はZと同じ意味を表わすか、またはZと異なる4価の有機基を表わし、そしてX'はXとは異なる2価の有機ジアミン残基を表わす。〕であつて、Xの芳香族基は少なくとも1個のN-原子に対する2つのオルト位がアルキル、シクロアルキル、アルコキシ、アルコキシアルキル、またはアラルキル基によつて置換されているか、またはその芳香族基の隣接する2個のC-原子がアルキレン基によつて置換されていることを特徴とするホモポリイミドまたはコポリイミド。

2. 芳香族基としてのXが、2価の単核もしくは二核フェニレン基を表わすことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のポリイミド。

3. Xの置換基が、アルキルまたはアルコキシ

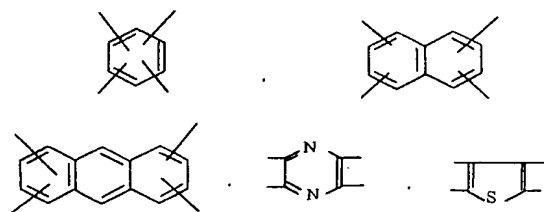
特開昭59-219330 (2)

としてはC-原子1~20、アルコキシアルキルとしてはC-原子2~12、シクロアルキルとしては環の炭素原子5もしくは6、アルキレンとしてはC-原子3もしくは4を有し、アラルキルとしてはベンジルである特許請求の範囲第1項に記載のポリイミド。

4. C-原子数1~4のアルキル置換基が、好ましくはイソプロピル、エチルおよび特にメチルである特許請求の範囲第3項に記載のポリイミド。

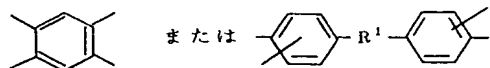
5. 芳香族基としてのZおよびZ'がC-原子6~30を有することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のポリイミド。

6. ZおよびZ'が



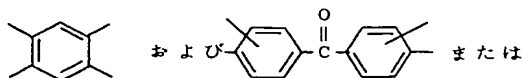
で示される架橋基(基中、 R^2 、 R^3 および R^4 はC-原子^(数)1~6のアルキル、フェニルまたはベンジルであり、 R^3 と R^4 はC-原子数1~6のアルコキシ、フェニルオキシまたはベンジルオキシである。)である。)で示されることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のポリイミド。

7. ZおよびZ'が式

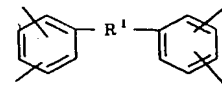
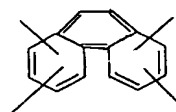
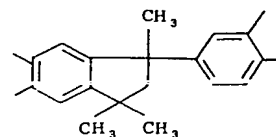
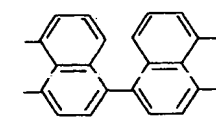


[式中、 R^1 は単結合、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 CH_2 および特に $-CO-$ である。]で示される基であることを特徴とする特許請求の範囲第6項に記載のポリイミド。

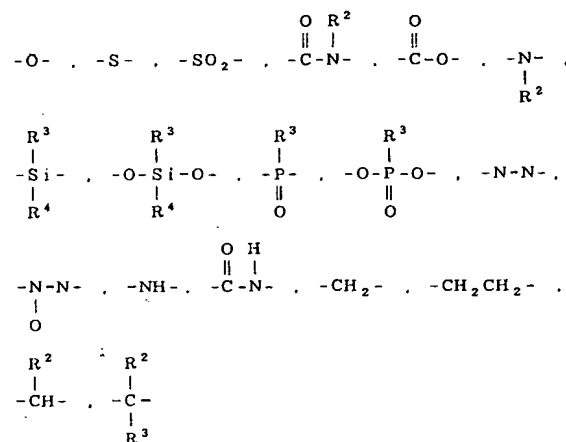
8. ZおよびZ'が式



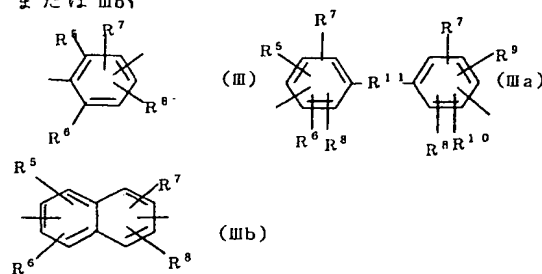
これらの混合物であることを特徴とする特許請求の範囲第7項に記載のポリイミド。



[式中、 R^1 は単結合または次式



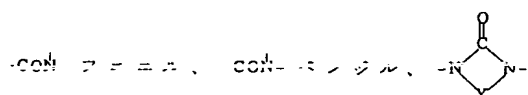
9. 芳香族基としてのXが、式Ⅲ、Ⅲaおよび／またはⅢb


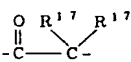


[式中、式Ⅲでは遊離の結合は互にメタまたはパラ位にあり、式Ⅲaでは遊離の結合は R^{11} -基に対して好ましくはメタまたはパラ位にあつて、 R^5 と R^6 は遊離の結合の2つのオルト位に結合し、そして式Ⅲbでは遊離の結合は2、3、6および7位に結合して、 R^5 と R^6 は遊離の結合の2つのオルト位にあり、 R^{11} は単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SS-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-NH-$ 、アルキル中のC-原子数が1~6の-N-アルキル、-N-フェニル、-N-ベンジル、-CONH-、アルキ

特開昭59-219330(3)

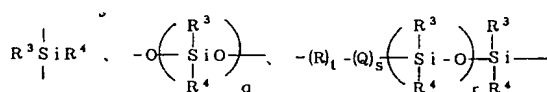
ル中のC-原子数が1~6の-CONH-アルキル、



(基中、Yは、または

であり、R¹⁷は水素、C₁-C₆-アルキルまたはフェニルを表わす。)、C-原子

数1~3の線状もしくは分岐状のアルキレン、ClもしくはFによつて置換されていてもよいC-原子数2~12のアルキリデン、環の炭素原子数5~6のシクロアルキリデン、フェニレン、フェニレンジオキシ、または



-(Q)_t-(R)_s-基(基中、R³およびR⁴は、C

-原子数1~6のアルキルまたはアルコキシ、フェニル、ベンジル、フェニルオキシまたは

ベンジルオキシであり、rは1~10の数、tは0または1、sは0または1であり、Rは-O-または-S-であり、QはC₁-C₃-アルキレンであり、qは1~100の数である。)であり、R⁵およびR⁶はC-原子数1~12の、アルキルまたはアルコキシ、C-原子数2~12のアルコシアルキル、シクロペンチル、シクロヘキシルまたはベンジルであるか、または式IIIまたは式IIIaにおいて、R⁵とR⁷は隣接した位置に結合して、一緒にトリメチレンまたはテトラメチレンを表わし、このときR⁶は水素であつてもよいものとし、R⁷およびR⁸は水素であるか、または互に独立してR⁵およびR⁶と同じ意味を表わし、R⁹とR¹⁰は水素であるか、互に独立してR⁵およびR⁶と同じ意味を表わすか、または式IIIa中のR⁷およびR⁹は一緒になつてトリメチレンまたはテトラメチレンを表わす。)で示されることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のポリイミド。

10. R⁵およびR⁶がC-原子数1~6のアルキル、特にメチル、エチル、n-プロピルまたはイソプロピルであることを特徴とする特許請求の範囲第9項に記載のポリイミド。

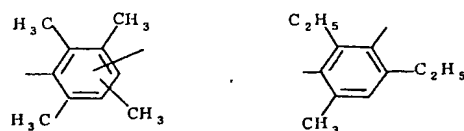
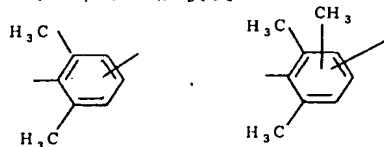
11. R¹¹が-CH₂-、-O-、-CO-または単結合であることを特徴とする特許請求の範囲第9項に記載のポリイミド。

12. 式IIIaにおいて、遊離の結合がR¹¹-基に対してパラ位にあることを特徴とする特許請求の範囲第9項に記載のポリイミド。

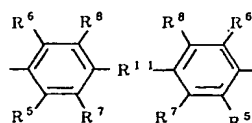
13. 少なくとも2個、好ましくは2~4個の異なる構成要素を含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のポリイミド。

14. 式Iの構成要素が基Xについて異なることを特徴とする特許請求の範囲第13項に記載のポリイミド。

15. 式I中のXが次式

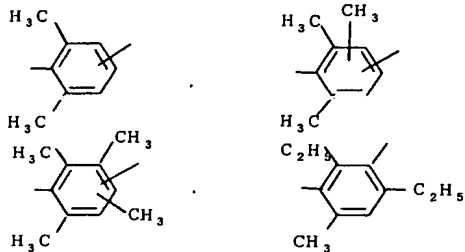


(式中、遊離の結合は互にメタ-またはパラ位にある)または式

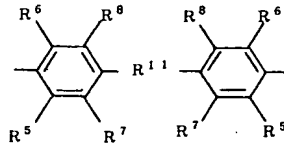


(式中、R⁵およびR⁶は互に独立したものであつて、メチル、エチル、n-プロピルまたはイソプロピルであり、R⁷およびR⁸は水素であるか、またはR⁵と同じ意味を表わすか、またはR⁵とR⁷が一緒になつてトリメチレンまたはテトラメチレンを表わしR⁶とR⁸が水素である。そしてR¹¹は単結合、CH₂またはCOである。)で示される基であることを特徴とする特許請求の範囲第9項に記載のポリイミド。

16. 次式



(式中、遊離の結合は互にメタまたはパラ位にある。)または式



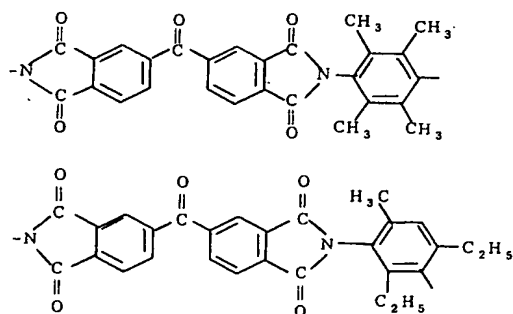
(式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^{11} は特許請求の範囲第 15 項と同じ意味を表わす。)で示される 2 個またはそれ以上の基を有するコポリイミドであることを特徴とする特許請求の範囲第 15 項に記載のポリイミド。

17. 式 II 中の X' が C - 原子数が 2 ~ 30 のアルキレン、環の炭素原子数 5 ~ 8 のシクロアルキレン、C - 原子数 7 ~ 30 のアラルキル、

(式中、 R^{11} は単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ または $-CH_2-$ であり、 R^{12} はメチル、エチル、イソプロピル、メトキシ、エトキシまたは水素を表わす。)で示されることを特徴とする特許請求の範囲第 18 項に記載のポリイミド。

20. 式 I の構成要素 20 ~ 100 mol % および式 II の構成要素 80 ~ 0 % を有することを特徴とする特許請求の範囲第 1 項に記載のポリイミド。

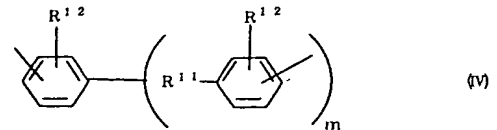
21. 次式



特開昭 59-219330 (4)

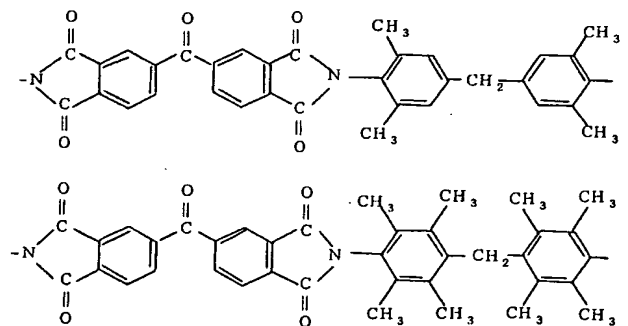
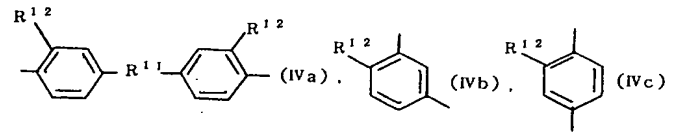
C - 原子数 6 ~ 22 のアリールまたはポリシロキサン基であることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項に記載のポリイミド。

18. アリールとしての X' が式 IV



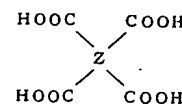
(式中、 m は 0 または 1 であり、遊離の結合は R^{12} -基に対し、メタ位、好ましくはオルト位にあり、 R^{11} は式 IIIa の場合と同じ意味を表わし、 R^{12} は R^5 の場合と同じ意味を表わす。)で示されることを特徴とする特許請求の範囲第 17 項に記載のポリイミド。

19. X' が式 IVa、IVb および / または IVc

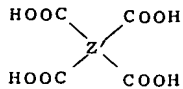


で示される繰返し構成要素またはこれらの構成要素の混合物からなることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項に記載のポリイミド。

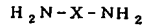
22. 少なくとも 1 つの式 V



で示されるテトラカルボン酸を単独でまたは少なくとも 1 つの式 Va



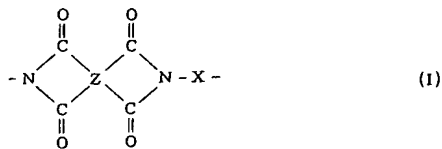
で示されるテトラカルボン酸、またはそのポリイミド形成誘導体と共に、少なくとも1種類の式VI



で示されるジアミンを単独、またはその少なくともジアミンの5 mol %と式VIa



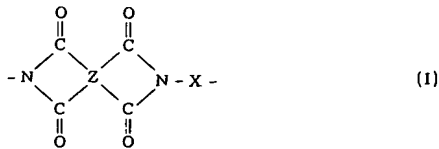
で示される少なくとも1種類のジアミン最大で95 mol %と共に、公知の方法でポリ縮合させ、次いで環化することを特徴とする実質的に式I



で示される少なくとも1つの構成要素5～

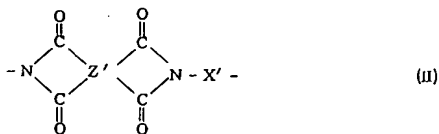
アルコキシ、アルコキシアルキル、またはアラルキル基によつて置換されているか、またはその芳香族基の隣接する2個のC-原子がアルキレン基によつて置換されていることを特徴とするホモポリイミドまたはコポリイミドの製造方法。

23. 支持材料と、その上に設けられた実質的に式I



で示される少なくとも1つの構成要素5～

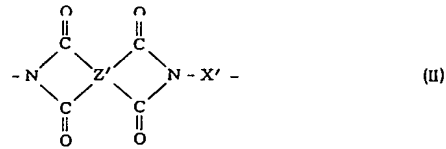
100 mol %および式II



で示される少なくとも1つの構成要素95～

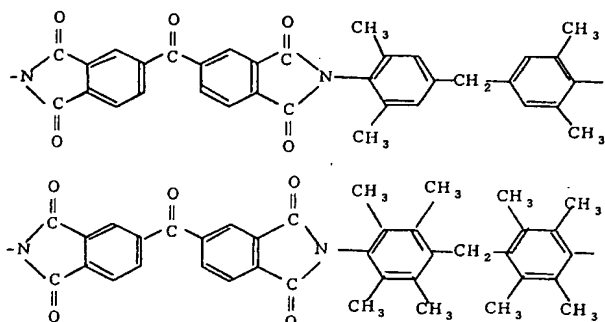
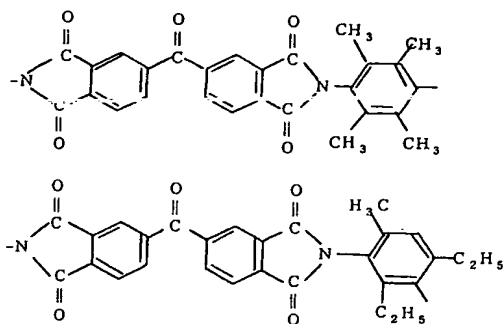
特開昭59-219330 (5)

100 mol %および式II



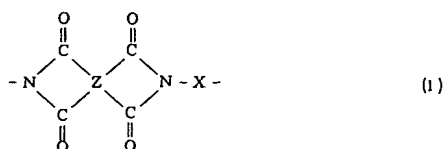
で示される少なくとも1つの構成要素95～100 mol %からなる、少なくとも1種類の芳香族テトラカルボン酸と少なくとも1種類の芳香族ジアミンとの、ホモポリイミドまたはコポリイミド〔式中、Zは置換されていてもよい4価の芳香族基であつて、各々2個のカルボニル基をそのオルト位またはペリ位に結合しているものとし、Xは芳香族ジアミンの2価の残基を表わし、Z'はZと同じ意味を表わすか、またはZと異なる4価の有機基を表わし、そしてX'はXとは異なる2価の有機ジアミン残基を表わす。〕であつて、Xの芳香族残基は少なくとも1個のN-原子に対する2つのオルト位がアルキル、シクロアルキル、

0 mol %からなる、少なくとも1種類の芳香族テトラカルボン酸と少なくとも1種類の芳香族ジアミンとの、ホモポリイミドまたはコポリイミド〔式中、Zは置換されていてもよい4価の芳香族基であつて、各々2個のカルボニル基はそのオルト位またはペリ位に結合しているものとし、Xは芳香族ジアミンの2価の残基を表わし、Z'はZと同じ意味を表わすか、またはZと異なる4価の有機基を表わし、そしてX'はXとは異なる2価の有機ジアミン残基を表わす。〕であつて、Xの芳香族残基は少なくとも1個のN-原子に対する2つのオルト位がアルキル、シクロアルキル、アルコキシ、アルコキシアルキル、またはアラルキル基によつて置換されているか、またはその芳香族基の隣接する2個のC-原子がアルキレン基によつて置換されていることを特徴とするホモポリイミドまたはコポリイミド、特に次式



4 価の芳香族基であつて、各々 2 個のカルボニル基はそのオルト位またはペリ位に結合しているものとし、X は芳香族ジアミンの 2 価の残基を表わし、Z' は Z と同じ意味を表わすか、または Z と異なる 4 価の有機基を表わし、そして X' は X とは異なる 2 価の有機ジアミン残基を表わす。] であつて、X の芳香族基は少なくとも 1 個の N - 原子に対する 2 つのオルト位がアルキル、シクロアルキル、アルコキシ、アルコキシアルキル、またはアラルキル基によつて置換されているか、または、その芳香族基の隣接する 2 個の C - 原子がアルキレン基によつて置換されていることを特徴とするホモポリイミドまたはコポリイミドよりなる保護フィルム。

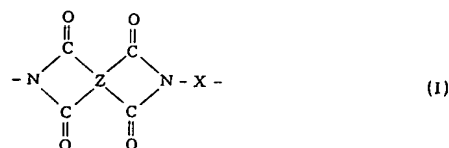
25. 実質的に式 I



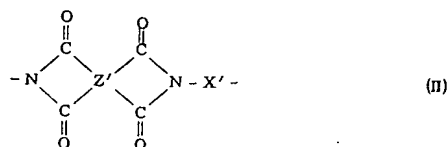
特開昭 59-219330 (6)

で示される繰返し構成要素またはこれらの構成要素の混合物からなることを特徴とするポリイミドの層とからなる積層体。

24. 実質的に式 I

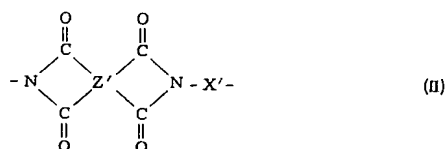


で示される少なくとも 1 つの構成要素 5 ~ 100 mol % および式 II



で示される少なくとも 1 つの構成要素 5 ~ 100 mol % からなる、少なくとも 1 種類の芳香族テトラカルボン酸と少なくとも 1 種類の芳香族ジアミンとのホモポリイミドまたはコポリイミド〔式中、Z は置換されていてもよい

で示される少なくとも 1 つの構成要素 5 ~ 100 mol % および式 II



で示される少なくとも 1 つの構成要素 5 ~ 100 mol % からなる、少なくとも 1 種類の芳香族テトラカルボン酸と少なくとも 1 種類の芳香族ジアミンとのホモポリイミドまたはコポリイミド〔式中、Z は置換されていてもよい 4 価の芳香族基であつて、各々 2 個のカルボニル基はそのオルト位またはペリ位に結合しているものとし、X は芳香族ジアミンの 2 価の残基を表わし、Z' は Z と同じ意味を表わすか、または Z と異なる 4 価の有機基を表わし、そして X' は X とは異なる 2 価の有機ジアミン残基を表わす。] であつて、X の芳香族基は少なくとも 1 個の N - 原子に対する 2 つのオ

ルト位がアルキル、シクロアルキル、アルコキシ、アルコキシアルキル、またはアラルキル基によつて置換されているか、またはその芳香族基の隣接する 2 個の C - 原子がアルキレン基によつて置換されていることを特徴とするホモポリイミドまたはコポリイミドであつて、且該ポリイミドにおいて、Z がベンゾフェノンテトラカルボン酸の残基であるものが、テトラカルボン酸に関してその構成要素の少なくとも 5 mol % をなしていることを特徴とするポリイミドよりなるレリーフ像用の写真材料。

3. 発明の詳細な説明 (産業上の利用分野)

この発明は、そのジアミンの少なくとも 5 mol % が芳香族ジアミンであつて、その少なくとも 1 個の N - 原子に対する 2 つのオルト位がアルキル、シクロアルキル、アルコキシ、アルコキシアルキルまたはアラルキルによつて置換されている、芳香族テトラカルボン酸とジアミンとのホモ - およびコポリイミド、その製造方

特開昭 59-219330 (7)

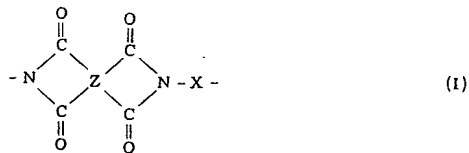
法およびその保護フィルム製造のための、またはそのポリイミド中に前記テトラカルボン酸に関して少なくとも 5 mol % のベンゾフェノンテトラカルボン酸基が存在する場合の写真レリーフ像製造のための用途に関する。

(従来技術)
ポリイミドを有用な熱機械特性を有する合成樹脂である。しかしながら熔融温度域が高いために、通常の成型方法で処理することができない。従つて、熱安定性の高いコーティング層を形成するための塗料として使用することのできる溶解性のポリイミドが開発されてきた (DE-AS1962588 号および US-PS 3,787,367 号参照)。電子工学および半導体技術の開発と共に、例えば絶縁フィルムおよび保護フィルムとしてポリイミドはその熱安定性が強く要望されているが、公知のポリイミドは今だにこの要求を満たすことができない。

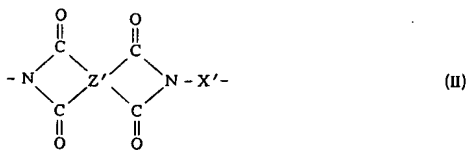
(発明の開示)
今ここに、少なくとも 1 つの NH_2 - 基に対する 2 つのオルト位が置換された少なくとも 1 つの芳香族アミンを使用すると熱安定性が増大し

た溶解性のポリイミドの得られることが見出された。更にこのようなポリイミドは少なくとも 5 mol % のベンゾフェノンテトラカルボン酸基を含有するとき、光線の照射下で自動的に光架橋しうることが見出された。

本発明の対象は、実質的に式 I



で示される少なくとも 1 つの構成要素 5 ~ 100 mol % および式 II



で示される少なくとも 1 つの構成要素 95 ~ 0 mol % からなる、少なくとも 1 種類の芳香族テ

トラカルボン酸と少なくとも 1 種類の芳香族ジアミンとのホモ - およびコポリイミド (上記式中、Z は置換されていてもよい 4 価の芳香族基であつて、各々 2 個のカルボニル基はオルト位またはペリ位に結合しているものとし、X は芳香族ジアミンの 2 価の残基を表わし、Z' は Z と同じ意味を表わすか、または Z と異なる 4 価の有機基であり、そして X' は X とは異なる 2 価の有機ジアミン残基を表わす。) であつて、X の芳香族基はその少なくとも 1 個の N - 原子に対する 2 つのオルト位がアルキル、シクロアルキル、アルコキシ、アルコキシアルキルまたはアラルキル基によつて置換されているか、またはその芳香族基の 2 つの隣接する 2 個の C - 原子がアルキレン基によつて置換されていることを特徴とするものである。

式 I の構成要素は 20 ~ 100 mol %、好ましくは 50 ~ 100 mol %、特に 80 ~ 100 mol % の量で、また式 II の構成要素は 80 ~ 0 mol %、好ましくは 50 ~ 0 mol %、特に 20

特開昭59-219330(8)

～0 mol %の量で存在することが好ましい。

芳香族基として、Xは2価の単核もしくは二核フェニレン基を表わすものが好ましい。Xの置換基は、線状もしくは分岐状のアルキルまたはアルコキシとしてC-原子数1～20、好ましくは1～6、特に1～4、線状もしくは分岐状のアルコシアルキルとしてC-原子数2～12、特に2～6、アルキレンとしてC-原子数3または4、シクロアルキルとして環の炭素原子数5～8、特に5または6およびアラルキルとしてC-原子数が7～12のものが挙げられる。アルコシアルキルはアルコキシメチルが、またアラルキルはベンジルが好ましい。

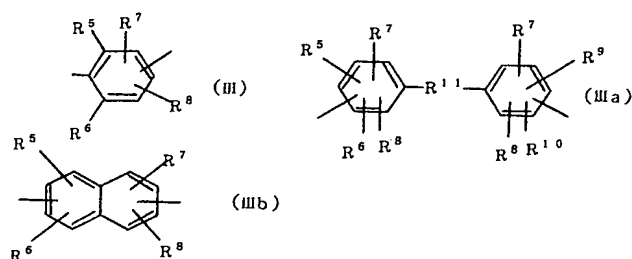
置換基の例としては以下のものが挙げられる：メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ドデシル、テトラデシル、エイコシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシ、ヘキソキ

シ、メトキシメチル、メトキシエチル、エトキシメチル、プロポキシメチル、ブトキシメチル、ペンチル、メチルペンチルおよびフェニルメチル。好ましい基はメトキシメチル、エトキシメチル、メチル、エチル、イソプロピル、トリメチレンおよびテトラメチレンである。特に好ましいのはイソプロピル、エチルおよび特にメチルである。

置換されている芳香族基Xは、C-原子数8～30、特に8～25を持つことができる。芳香族基は好ましくはピリジン基および特に、アルキル、アルコシアルキル、アルコキシ、トリメチレンまたはテトラメチレンによつて置換されている炭化水素基である。芳香族基は更にClやBrのようなハロゲンによつて置換されていてもよい。好ましいものには、芳香族基として、単核基であるフェニレン基および二核基であるナフチレンまたはビスフェニレンである。

本発明のポリイミドの好ましいグループは、芳香族基としてのXが次式Ⅲ、Ⅲaおよび/または

はⅢbで表わされるものである。

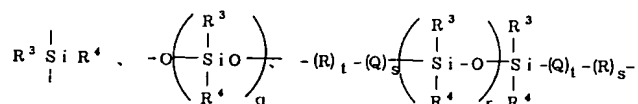


上式中、式Ⅲでは結合寺(以下、遊離の結合という)は互にメタまたはパラ位にあり、式Ⅲaでは遊離の結合はR¹¹-基に対して好ましくはメタまたはパラ位にあつて、R⁵とR⁶は遊離の結合の2つのオルト位に結合し、そして式Ⅲbでは遊離の結合は2-, 3-, 6-および7-位に結合して、R⁵とR⁶は遊離の結合の2つのオルト位にあり、R¹¹は単結合(直接結合)、-O-、-S-、-SS-、-SO-、-SO₂-、-CO-、-COO-、-NH-、アルキル中のC-原子数が1～6の-N-アルキル、-N-フェニル、-N-ベンジル、-CONH-、アルキル中のC-原子数が1

～6の-CON-アルキル、-CON-フェニル、-CON-

ベンジル、 (基中、Yは、

または であり、R¹⁷は水素、C₁-C₆-アルキルまたはフェニルを表わす。)、C-原子数が1～3の線状もしくは分岐状のアルキレン、ClもしくはFによつて置換されていてもよいC-原子数2～12のアルキリデン、環の炭素原子数が5～6のシクロアルキリデン、フェニレン、フェニレンジオキシ、



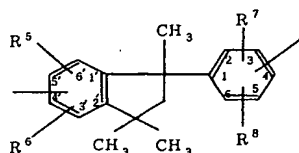
(基中、R³およびR⁴は、C-原子数1～6のアルキルまたはアルコキシ、フェニル、ベンジル、フェニルオキシまたはベンジルオキシであり、rは1～10の数、tは0または1、sは

特開昭59-219330 (9)

0 または 1 であり、R は -O- または -S- であり、
Q は C_1 、 C_6 のアルキレンであり、q は 1 ～ 100
の数である。) であり、 R^5 および R^6 は C - 原
子数 1 ～ 12 の、アルキルまたはアルコキシ、
C - 原子数 2 ～ 12 のアルコシアルキル、シ
クロペンチル、シクロヘキシルまたはベンジル
であるか、または式 III または IIIa において R^5 と
 R^7 は隣接した位置で結合して、一緒にトリメチ
レンまたはテトラメチレンを表わし、このとき
 R^6 は水素であつてもよいものとし、 R^7 および R^8
は水素であるか、または互に独立して R^5 および
 R^6 と同じ意味を表わし、 R^9 と R^{10} は水素である
か、互に独立して R^5 および R^6 と同じ意味を表
わし、または式 IIIa 中の R^7 および R^9 は一緒にな
つてトリメチレンまたはテトラメチレンを表
わす。 R^5 および R^6 は、好ましくは C - 原子数
1 ～ 6 のアルキル、特にメチル、エチル、n -
プロピルおよびイソプロピルである。式 IIIa の
遊離の結合は R^{11} -基に対してメタおよび特にパ
ラ位にあることが好ましい。 R^{11} -基中のアル

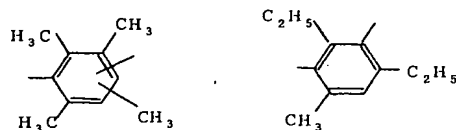
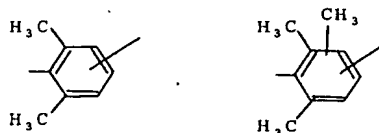
キルは、例えばメチル、エチル、プロピル、イ
ソプロピル、n - ジブチルまたはイソジブチルである。
アルキレンとしての R^{11} はエチレンおよび特に
メチレンが好ましい。アルキリデンとしての
 R^{11} は C - 原子数 2 ～ 6 を有するものが好まし
い。その例はエチリデン、2, 2 - プロピリデン、
2, 2 - または 3, 3 - ペンチリデン、ヘキサ
フルオルプロピリデンおよびとくに 2, 2 - プ
ロピリデンである。シクロアルキリデンとして
の R^{11} は、例えばシクロペンチリデンおよび特
にシクロヘキシリデンである。 R^{11} -基は単結
合、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、アルキレン
およびアルキリデンが好ましい。特に好ましい
 R^{11} は単結合、-O-、およびとりわけ -CO- ま
たは -CH₂- である。 R^3 および R^4 はアルキル特
にメチルまたはフェニルが好ましい。R は好ま
しくは -O- であり、Q は好ましくはメチレンま
たはエチレンであり、q は好ましくは 1 ～ 10
の数であり、r は 1 ～ 20 特に 1 ～ 10 の数で
ある。

他のジアミン残基は次式

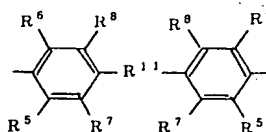


[式中、一方の遊離の結合は 4'-位または 5'-
位に結合し、他方の遊離の結合は 3 -、5 - お
よび好ましくは 4 - 位に結合し、 R^5 と R^6 およ
び / または R^7 と R^8 は遊離の結合のオルト位に
あつて C - 原子数 1 ～ 12 のアルキルもしくは
アルコキシまたは C - 原子数 2 ～ 12 のアルコ
シアルキルを表わす。] で示されるものである。

本発明によるポリイミドの特に好ましいグル
ープは式 I 中の X が次式



(式中、遊離の結合は互にメタまたはパラ位に
ある) で示されるものか、または式



(式中、 R^5 および R^6 は互に独立したものであ
つて、メチル、エチル、n - プロピルまたはイ
ソプロピルであり、 R^7 および R^8 は水素である
か、または R^5 と同じ意味を表わすか、または R^5
と R^7 は一緒になつてトリメチレンまたはテトラ
メチレンを表わし、 R^6 と R^8 は水素である。そ
して R^{11} は単結合、CH₂、2, 2 - プロピリデ
ンまたは CO である。) で示されるものである。
上記の二核基については R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8
がメチル基であるものが特に好ましい。これら

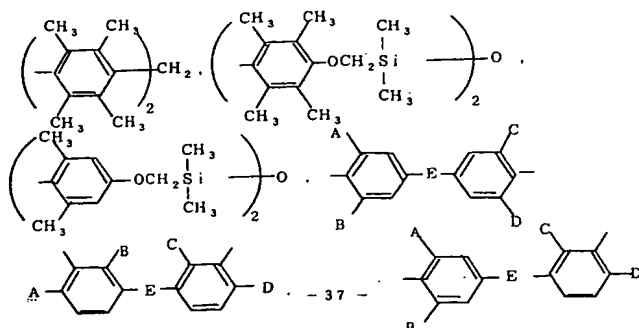
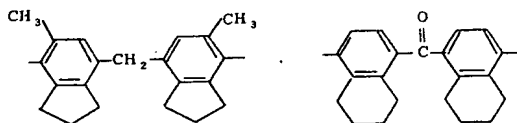
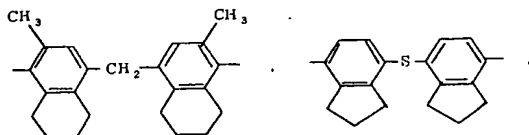
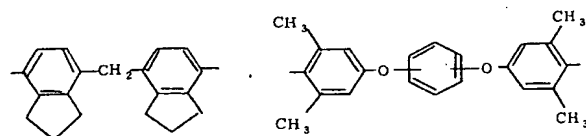
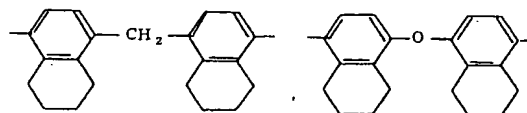
の式で示される異なる基を少なくとも2個有するコポリイミドも本発明の好ましい実施の態様である。

本発明によるコポリイミドは種々の構成要素の数が所望の特性と応用分野に従う少なくとも2個の異なる構成要素を有する。好ましいコポリイミドは構成要素が式1のX基中でのみ異なっている。2〜4個の異なる構成要素を有するものである。そのようなコポリイミドは、特に好ましい実施の態様においてはオルト置換フェニレン、特に1,3-フェニレンの構成要素を有する。

Xの例は：2,6-ジメチル-1,4-または1,3-フェニレン、2,6-ジエチル-1,4-または1,3-フェニレン、2,6-ジメチル-5-クロル-1,4-または1,3-フェニレン、2-メチル-6-エチル-1,4-または1,3-フェニレン、2-メチル-6-イソプロピル-1,4-または1,3-フェニレン、2,6-ジイソプロピル-1,4-また

特開昭59-219330 (10)

は1,3-フェニレン、2,6-ジメトキシ-1,4-または1,3-フェニレン、2,6-ジエトキシ-1,4-または1,3-フェニレン、2-メチル-6-メトキシ-1,4-または1,3-フェニレン、2,6-ジベンジル-1,4-または1,3-フェニレン、2,6-ジメトキシメチル-1,4-または1,3-フェニレン、2,5,6-トリメチル-1,4-または1,3-フェニレン、2,5,6-トリエチル-1,4-または1,3-フェニレン、2,4,6-トリメチル-1,3-フェニレン、2,3,5,6-テトラメチル-1,4-フェニレン、2,4,5,6-テトラメチル-1,3-フェニレン、テトラヒドロ-1,4-または1,3-ナフチレン、次式



〔式中、A、B、C、DおよびEは下記の表に示す意味を表わす。〕で示される基である。フェニル核における未置換の位置はここではそれぞれの核中で1個または2個他の置換基GおよびH（ここではGおよびHはそれぞれ独立に、下記の表中のA乃至Dと同様の意味を有し得る）によつて置換されていてもよい。

E	A	B	C	D
CH ₂	メチル	メチル	H	H
CH ₂	メチル	エチル	H	H
CH ₂	エチル	エチル	H	H
CH ₂	イソプロピル	イソプロピル	H	H
CH ₂	メトキシメチル		H	H
CH ₂	ベンジル	ベンジル	H	H
CH ₂	メチル	メチル	メチル	H
CH ₂	エチル	エチル	エチル	H
CH ₂	イソプロピル	イソプロピル	メチル	メチル
CH ₂	メトキシメチル		メチル	H
CH ₂	メチル	エチル	メチル	H
CH ₂	メトキシメチル		メトキシメチル	
CH ₂	メチル	メチル	メチル	メチル

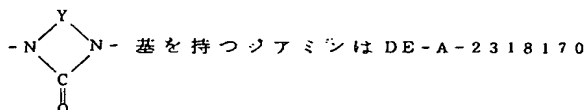
特開昭59-219330 (11)

E	A	B	C	D
CH ₂	エチル	エチル	エチル	エチル
CH ₂	メチル	メチル	エチル	エチル
CH ₂	エチル	エチル	イソプロピル	イソプロピル
CH ₂	イソプロピル	イソプロピル	イソプロピル	イソプロピル
CH ₂	イソプロピル	イソプロピル	メチル	H
CH ₂	メトキシ	メトキシ	メチル	メチル
O	メチル	メチル	H	H
O	エチル	エチル	H	H
O	メチル	メチル	メチル	H
O	メチル	メチル	メチル	メチル
O	メチル	メチル	エチル	エチル
S	メチル	メチル	H	H
S	エチル	エチル	H	H
S	メチル	メチル	H	H
S	メチル	メチル	メチル	メチル
S	エチル	エチル	エチル	エチル
S	メチル	メチル	エチル	エチル
CO	メチル	メチル	メチル	H
CO	メチル	メチル	H	H
CO	メチル	メチル	メチル	メチル
SO ₂	メチル	メチル	エチル	H
SO ₂	メチル	メチル	H	H
SO ₂	メチル	メチル	メチル	メチル

E	A	B	C	D
SO ₂	エチル	エチル	メチル	メチル
SO	メチル	メチル	メチル	メチル
SO	メチル	メチル	H	H
COO	メチル	メチル	H	H
COO	メチル	メチル	メチル	メチル
CONCH ₃	メチル	メチル	H	H
NCH ₃	メチル	メチル	エチル	エチル
NCH ₃	メチル	メチル	メチル	メチル
CONH	メチル	メチル	-	-
NH	エチル	メチル	エチル	メチル
NH	メチル	メチル	メチル	メチル
Si(メチル) ₂	メチル	メチル	H	H
Si(フェニル) ₂	メチル	メチル	メチル	メチル
Si(Oメチル) ₂	エチル	エチル	H	H
Si(Oフェニル) ₂	メチル	メチル	メチル	メチル
-OSi(メチル) ₂ O-メチル	メチル	メチル	メチル	メチル
エチレン	メチル	メチル	H	H
エチレン	メチル	メチル	メチル	メチル
エチレン	エチル	エチル	H	H
エチレン	メチル	メチル	エチル	エチル
フェニレン	メチル	メチル	メチル	メチル
フェニレン	エチル	エチル	H	H

E	A	B	C	D
(CH ₃) ₂ C<	メチル	エチル	メチル	エチル
(CH ₃) ₂ C<	メチル	メチル	メチル	メチル
(CF ₃) ₂ C<	メチル	メチル	メチル	メチル
単結合	メチル	メチル	H	H
"	メチル	エチル	メチル	エチル
"	メチル	エチル	メチル	H
"	エチル	エチル	エチル	エチル
"	メトキシ	メトキシ	メトキシ	メトキシ
"	イソプロピル	イソプロピル	H	H
"	メトキシメチル	メトキシメチル	メトキシメチル	メトキシメチル

Xの起源となるジアミンは公知であるか、または公知の方法によつて製造することができる。
Si-含有ジアミンはUS-PS 3,435,002号およびEP-A-O-054426号に記載されている。



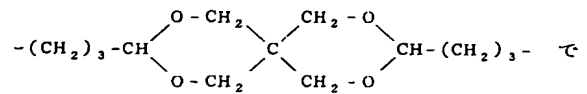
号に記載されているジイソシアネートから調製することができる。アルキル-またはシクロアルキル置換、特にエチルまたはプロピル置換ジアミンは、置換されていないかまたは部分置換されている芳香族ジアミンをアルケン乃至シクロアルケンによつてアルキル化することによつて入手することができる(US-PS-3275690号参照)。多核性、特に二核性の芳香族ジアミンは相当するモノアミンとアルデヒドまたはケトンとの縮合によつて入手することができる。

式IIの構成要素中のX'は、線状または分岐状のC-原子数7~30のアルキレン、環の炭素原子数が5~8のシクロアルキレン、C-原子数7~30のアラルキレン、C-原子数6~22のアリーレンおよび/またはポリシロキサン基である。

2価の脂肪族基としての意味を表わす式II中のX'はC-原子数6~30、特に6~20を有するものが好ましい。好ましいグループとしてはX'は、酸素原子、NH、NR^a、 \oplus NR₂^aG⁻、シク

特開昭59-219330 (12)

ロヘキシレン、ナフチレン、フェニレンまたはヒダントイン基によつて遮断されていてもよい、線状または分岐状のアルキレン基である。R^aは例えばC-原子数1~12のアルキルまたは環のC-原子数が5または6のシクロアルキル、フェニルまたはベンジルである。G[⊖]はプロトン酸のアニオン、例えばハロゲンイド、スルフェート、ホスフェートである。好ましい実施形態では、X及びX'はC-原子数6~30の線状または分岐状のアルキレン、-(CH₂)_m-R¹³-(CH₂)_n- (式中、R¹³はフェニレン、ナフチレン、シクロペンチレンまたはシクロヘキシレンであり、mとnは互に独立したものであつて、1、2または3である。)、-R¹⁴ (OR¹⁵)_p-O-R¹⁴- (式中、R¹⁴はエチレン、1,2-プロピレン、1,3-プロピレンまたは2-メチル-1,3-プロピレンであり、R¹⁵はエチレン、1,2-プロピレン、1,2-ブチレン、1,3-プロピレンまたは1,4-ブチレンであり、pは1~100の数である。)、または



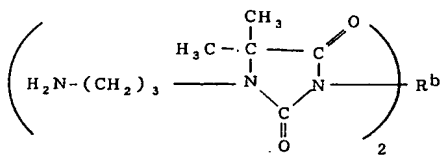
ある。

脂肪族基の例は、メチレン、エチレン、1,2-または1,3-プロピレン、2,2-ジメチル-1,3-プロピレン、1,2-, 1,3-または1,4-ブチレン、1,3-または1,5-ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、デシレン、ドデシレン、テトラデシレン、ヘキサデシレン、オクタデシレン、アイコシレン、2,4,5-トリメチルヘキシレン、1,10-ジオアルキルデシレン (この場合、アルキル基は好ましくは1~6のC-原子数を有する。)、置換されている1,11-ウンデシレン (例えばEP-B-0011559号に記載されている。)、Jeff-アミンの基、例えば

$$-(CH_2)_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{OCHCH}_2}-\text{O}-(CH_2)_3-$$
 (p = 1~100)、
 または $-(CH_2)_3-\text{O}-(CH_2)_4-\text{O}-(CH_2)_3-$ (p = 1

100)、ジメチレンシクロヘキサン、キシリレンおよびジエチレンベンゼンである。

ヘテロ環基によつて遮断されている脂肪族基としては、N, N'-アミノアルキル化ヒダントインまたはベンズイミダゾールから誘導されるものが挙げられる。その例はN, N'-(γ-アミノプロピル)-5, 5-ジメチル-ヒダントインまたは-ベンズイミダゾールまたは次式



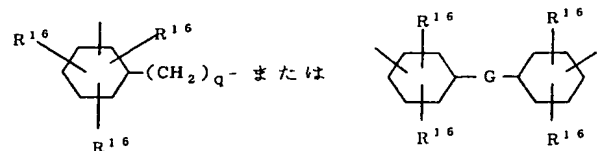
(式中、R^bはC-原子数1~12、好ましくは1~4のアルキレンまたは-(CH₂CHO)_aCH₂CH₂-

$$\text{R}^c$$

であり、R^cは水素またはメチルであり、aは1~20の整数である。)で示される基である。

脂肪族基に対する適当な置換基は、例えばヒドロキシル、ハロゲンイド (FまたはCl等) またはC-原子数1~6のアルコキシである。

2価の脂環族基としての意味を表わす式II中のX'は環のC-原子数が好ましくは5~8で、特に置換されていないか、または好ましくは1~4のC-原子数を有するアルキル基で置換されている単核または二核の、環のC-原子数が5~7のシクロアルキレンである。好ましい実施形態では、脂環族基としてのX'は次式で示される基である。



上式中、qは0または1であり、複数のR¹⁶は互に独立したものであつて、水素またはC-原子数が1~6のアルキルであり、Gは単結合、O、S、SO₂、C-原子数1~3のアルキレンまたはC-原子数2~6のアルキリデンである。R¹⁶はエチルおよびメチルが好ましく、Gはメ

特開昭59-219330 (13)

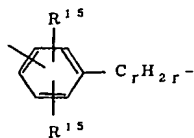
チレンが好ましく、アルキリデンはC-原子数が2または3のもの、例えばエチリデンおよび1,1-または2,2-プロピリデンが好ましい。

シクロアルキレンとしてのX'の例は、1,2-または1,3-シクロペンチレン、1,2-, 1,3-または1,4-シクロヘキシレン、シクロヘプタレン、シクロオクタレン、メチルシクロペンチレン、メチル-またはジメチルシクロヘキシレン、3-または4-メチルシクロヘキシ-1-イル、5-メチル-3-メチレンシクロヘキシ-1-イル、3,3'-または4,4'-ビス-シクロヘキシレン、3,3'-ジメチル-4,4'-ビスシクロヘキシレン、4,4'-ビスシクロヘキシレンエーテルまたは-スルホンまたは-メタンまたは-2,2-プロパン、並びにビス-アミノメチルトリシクロデカン、ビス-アミノメチルノルボルナンおよびメンタジアミンの基である。

脂環族基X'として特に好ましいのは、1,4-

-または1,3-シクロヘキシレン、2,2,6-トリメチル-6-メチレン-シクロヘキシ-4-イル、メチレンビス(シクロヘキシ-4-イル)またはメチレンビス(3-メチルシクロヘキシ-4-イル)である。

アル脂肪族基としてのX'はC-原子数7~30のものが好ましい。その芳香族基は、好ましいものをも含めて、芳香族基としてのX'と同様に置換されていることが好ましいが、N-原子に対して好ましくはオルト位が少なくともモノ置換されているのがよい。アル脂肪族基は特にC-原子数8~26を持つものがよい。アル脂肪族基中の芳香族基はフェニル基が好ましい。アル脂肪族基としての意味を表わす場合、X'は具体的には置換されていないかまたはアリール部分がアルキル基によつて置換されているアラルキレン(この場合、アルキレン基は線状または分岐状である。)である。好ましい実施形態においては、アル脂肪族基は次式で示される。



式中、R¹⁵は独立したものであつて、水素または特にC-原子数が1~6のアルキルを表わし、rは1~20の整数である。

遊離の結合はC_rH_{2r}-基に対してm-位またはp-位にあることが好ましく、1個または2個のR¹⁵は遊離の結合に対してO-位にあることが好ましい。

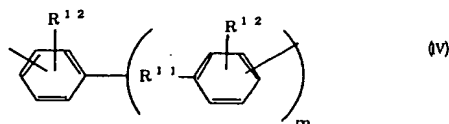
アル脂肪族基X'の例は、m-またはp-ベンジレン、3-メチル-p-ベンジレン、3-エチル-p-ベンジレン、3,5-ジメチル-p-ベンジレン、3,5-ジエチル-p-ベンジレン、3-メチル-5-エチル-p-ベンジレン、p-フェニレンプロピレン、3-メチル-p-フェニレン-プロピレン、p-フェニレンブチレン、3-エチル-p-フェニレンペンチレン並びに例えばEP-A-0069062号に記載

されている長鎖フェニレンアルキレン基：6-(p-フェニレン)-6-メチルヘプチ-2-イル、6-(3'-メチル-p-フェニレン)-6-メチルヘプチ-2-イル、6-(3'-エチル-p-フェニレン)-6-メチルヘプチ-2-イル、6-(3',5'-ジメチル-p-フェニレン)-6-メチルヘプチ-2-イル、11-(p-フェニレン)-2,11-ジメチルドデシ-1-イル、13-(p-フェニレン)-2,12-ジメチルトトラデシ-3-イルである。

アリーレンとしてのX'はC-原子数6~22のものが好ましい。アリーレンは具体的には単核のまたは二核のフェニレン基である。アリーレンは、例えばアルキルまたはC-原子数1~6のアルキルあるいはアルコキシ、C-原子数2~6のアルコキシメチルおよび/またはFもしくはClのようなハロゲンによつて置換されていてもよい。好ましいのは、そのようなコポリイミドが一般に溶解性であるという理由から

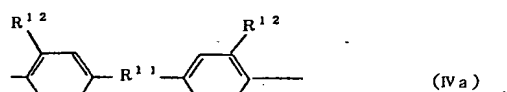
置換されている芳香族基である。更に、遊離の結合に対してオルト位が C - 原子数 1 ~ 4 のアルキル、特にメチルによつて置換されている 1,3-フェニレン基が好ましい。

好ましい実施形態では、X' は式 IV で示される。



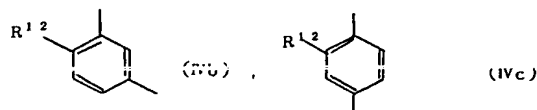
式中、m は 0 または 1 であり、遊離の結合は R¹² - 基に対してメタ - 位および好ましくはオルト - 位にあり、R¹¹ は式 IIIa の場合と同じ意味を表わし、R¹² は R⁵ と同じ意味を表わす。

好ましいグループは式 IVa または IVb または IVc のアリーレン基である。



-メチルアニリン)、4, 4'-メチレンビス-(2-エチルアニリン)、4, 4'-メチレンビス-(2-メトキシアニリン)、5, 5'-メチレンビス-(2-アミノフェノール)、4, 4'-メチレンビス-(2-メチルアニリン)、4, 4'-オキシビス-(2-メトキシアニリン)、4, 4'-オキシビス-(2-クロルアニリン)、5, 5'-オキシビス-(2-アミノフェノール)、4, 4'-チオビス-(2-メチルアニリン)、4, 4'-チオビス-(2-メトキシアニリン)、4, 4'-チオビス-(2-クロルアニリン)、4, 4'-スルホニルビス-(2-メチルアニリン)、4, 4'-スルホニルビス-(2-エトキシアニリン)、4, 4'-スルホニルビス-(2-クロルアニリン)、5, 5'-スルホニルビス-(2-アミノフェノール)、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジクロル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノピフェニル、m

特開昭 59-219330 (14)



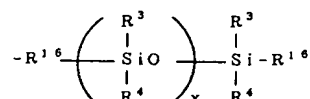
式中、R¹¹ は単結合、-O-、-CO- または -CH₂- であり、R¹² はメチル、エチル、イソプロピル、メトキシ、エトキシまたは水素原子である。

芳香族基を有するジアミン NH-X'-NH の例は、

4, 4'-メチレンビス-(o-クロルアニリン)、3, 3'-ジクロルベンジジン、3, 3'-スルホニルジアニリン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、1, 5-ジアミノナフタリン、ビス-(4-アミノフェニル)-ジメチルシラン、ビス-(4-アミノフェニル)-ジエチルシラン、ビス-(4-アミノフェニル)-ジフェニルシラン、ビス-(4-アミノフェニル)-ジメチルシラン、ビス-(4-アミノフェニル)-エチルホスフィンオキサイド、N-[ビス-(4-アミノフェニル)]-N-メチルアミン、N-[ビス-(4-アミノフェニル)]-N-フェニルアミン、4, 4'-メチレンビス-(3

-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4, 4'-メチレンジアニリン、4, 4'-オキシジアニリン、4, 4'-チオジアニリン、4, 4'-スルホニルジアニリン、4, 4'-イソプロピリデンジアニリン、3, 3'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、ジアミノトルエン、4, 4'-メチレン-ビス-(3-カルボキシアニリン)およびそのエステル、5-アミノ-1-(4-アミノフェニル)-1, 3, 3-トリメチルインダンである。

X' はシロキサン基を有する 2 価の基でもよい。この基は次式で表わされる。

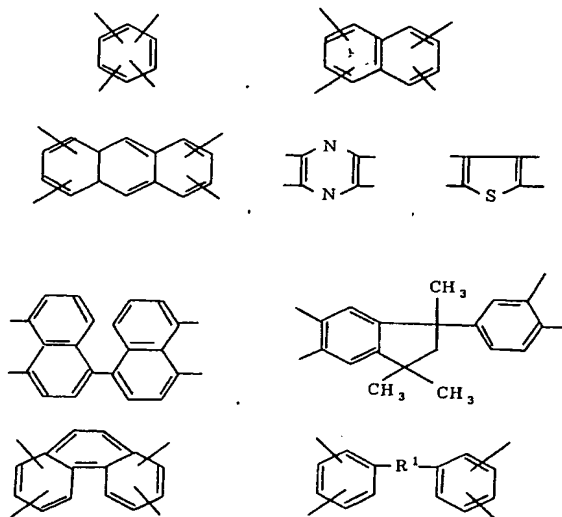


式中、x は少なくとも 1 の有理基であり、R³ および R⁴ は前記と同じ意味を表わし、R¹⁶ は 2 価の炭化水素基、例えば C - 原子数が 1 ~ 12、

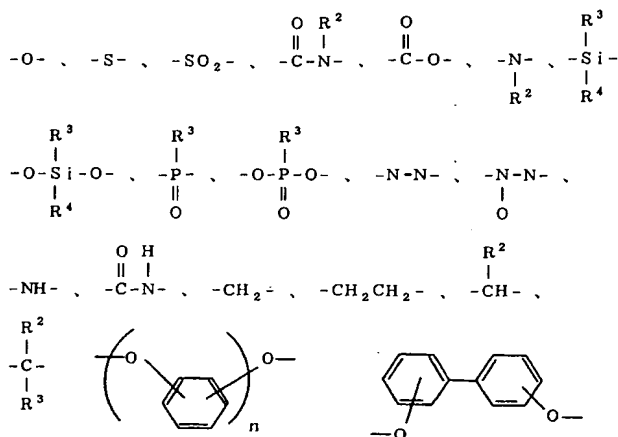
ある種の脂肪族および芳香族ジアミン、例えばフェニレンジアミンまたはジ(アミノフェニル)メタンがポリイミドの不溶性を促進せしめることが知られている。従つてそのようなジアミンを少量使用することが好ましい。具体的にこれらの場合には式 I の構成要素は少なくとも 50 mol %、特に 80 mol %、とりわけ 90 mol % 含まれる。

特開昭59-219330 (15)

ZおよびZ'は2価の芳香族基としてはC-原子数6~30とくわ6~7のものを有するものが好ましい。好ましくグループではZとZ'は次式で示される。

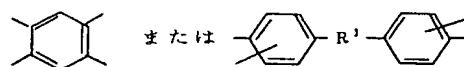


[式中、 R^1 は単結合または次式



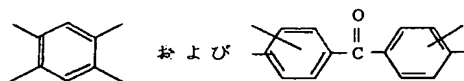
(基中、 R^2 、 R^3 および R^4 は C - 原子数 1 ~ 6 のアルキル、フェニルまたはベンジルであり、 R^3 および R^4 は C - 原子数 1 ~ 6 のアルコキシ、フェニルオキシまたはベンジロキシである。) で示される架橋基である。]

前記の式において、それぞれ遊離の結合の2つは常にペリ位および／またはオルト位にある。

 Z および Z' の好ましいグループは次式

(式中、 R^1 は単結合、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 CH_2 および特に $-CO-$ である。)で示される基である。

特に好ましいのは次式



で示される基またはその混合物、例えば少なくとも 4 価のベンジフエノン基を 5 mol % 含む混合物である。ベンジフエノン基中の遊離の結合はオルト位にある。

Z 乃至 Z' 基を持つテトラカルボン無水物の例は、2, 3, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸ジ無水物、

1, 4, 5, 8-ナフタリンテトラカルボン酸ジ無水物

2, 6-ジクロルナフタリン-1, 4, 5,

特開昭59-219330 (16)

8-テトラカルボン酸ジ無水物

2, 7-ジクロルナフタリン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸ジ無水物

2, 3, 6, 7-テトラクロルナフタリン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸ジ無水物、
フェナントレン-1, 8, 9, 10-テトラカルボン酸ジ無水物、

ピロメリット酸ジ無水物

3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物、

2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物、

4, 4'-イソプロピリデンジフタル酸無水物、

3, 3'-イソプロピリデンジフタル酸無水物、

4, 4'-オキシジフタル酸無水物、

4, 4'-スルボニルジフタル酸無水物、

3, 3'-オキシジフタル酸無水物、

4, 4'-メチレンジフタル酸無水物、

4, 4'-チオジフタル酸無水物、

4, 4'-エチレンジフタル酸無水物、

2, 3, 6, 7-ナフタリンテトラカルボン酸ジ無水物、

1, 2, 4, 5-ナフタリンテトラカルボン酸ジ無水物、

1, 2, 5, 6-ナフタリンテトラカルボン酸ジ無水物

ベンゼン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸ジ無水物、

チオフェン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸ジ無水物、

1-(3', 4'-ジカルボキシフェニル)-1, 3, 3'-トリメチルインダン-5, 6-ジカルボン酸ジ無水物、

1-(3', 4'-ジカルボキシフェニル)-1, 3, 3'-トリメチルインダン-6, 7-ジカルボン酸ジ無水物、

1-(3', 4'-ジカルボキシフェニル)-3-メチルインダン-5, 6-ジカルボン酸ジ無水物、

1-(3', 4'-ジカルボキシフェニル)-3-メチルインダン-6, 7-ジカルボン酸ジ無水物、

3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、

4, 5, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物

である。

本発明によるポリイミドは平均分子量(重量平均 Mw)が少なくとも2000、好ましくは少なくとも5000のものである。

上記の範囲は、本質的に作業性を規定する、例えば溶解性のような特性に従う。分子量は500000まで、好ましくは1000000まで、特に60000までのものがよい。更にポリイミドは統計的なものでもブロック状のものでもよい。このポリイミドは常法によつてこの目的に適つた装置で調製される。

本発明の他の対象は、少なくとも1つの式V



で示されるテトラカルボン酸を単独でまたは少なくとも1つの式Va



で示されるテトラカルボン酸、またはそのポリ

イミド形成誘導体と共に、ジアミンに対して、少なくとも1種類の式VI



で示されるジアミン単独で少なくとも5mol%と、または式VIa



で示される少なくとも1種類のジアミン最大で95mol%と一緒に、公知の方法でポリ縮合させ、次いで環化することを特徴とする式Iおよび/またはIIの構成要素を有するポリイミドの製造方法、並びにこの方法によつて得られるポリイミド、特に式中のZがベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物の4価の基を表わす式Iの構成要素を少なくとも5mol%有するポリイミドである。テトラカルボン酸の代りに、ポリイミド形成性誘導体、例えばエステル、アミド、ハロゲンイド特にクロライド、および無水物を使用することもできる。

原料化合物は公知であるか、市販されているか、または公知の方法によつて調製することが

特開昭59-219330 (17)

できる。反応は溶液中で行うのがよい。適当な溶媒について後述する。反応温度は -20°C から 300°C である。

具体的には、まずテトラカルボン酸ジ無水物とジアミンとを反応させてポリアミド酸を予め形成し、このポリアミド酸を次に脱水させて環化するのが好都合である。環化は熱によつて行われる。環化は脱水剤例えば無水酢酸のようなカルボン酸無水物を用いて行うのがよい。次にポリイミドは常法に従つて例えば溶媒を除去するか、または非溶媒を加えて沈澱させることによつて単離される。

他の製造方法は、テトラカルボン酸ジ無水物をジイソシアネートと反応させて一段階でポリイミドにするものである。

本発明によるポリイミドは、所望により加熱下で種々の溶剤に可溶性であり、 500°C 以上にまで及ぶ高いガラス転位温度を有する。このポリイミドはフィルムおよび保護コーティングの製造に特に適しており、ポリイミドを溶剤に

溶かしたコーティング剤を利用することができる。本発明の他の対象はそのようなコーティング剤、および保護コーティングおよびフィルムの製造に対する本発明によるポリイミドの用途である。

本発明によるコーティング材料の製造のためには、ポリマーまたはその混合物を適当な溶剤に溶かし、所望により加熱するのがよい。適当な溶剤は、例えば極性あるいは中性溶媒であり、これは単独でまたは少なくとも2種類の溶媒混合物として使用することができる。例えば、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、メチレングリコール、ジメチルエチレングリコール、ジメチルジエチレングリコール、ジエチルジエチレングリコール、ジメチルトリエチレングリコールのようなエーテル；メチレンクロライド、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタンのようなハロゲン化炭化水素；酢酸エチルエステル、プロピ

オン酸メチルエステル、安息香酸エチルエステル、2-メトキシエチルアセテート、 γ -ブチロラクトン、 α -バレロラクトンおよびピバロラクトンのようなカルボン酸エステルおよびラクトン；ホルムアミド、アセトアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、 γ -ブチロラクタム、 ϵ -カプロラクタム、N-メチルピロリドン、N-アセチルピロリドン、N-メチルカプロラクタム、テトラメチレン尿素、ヘキサメチルホスホル酸アミドのようなカルボン酸アミドおよびラクタム；ジメチルスルホキシドのようなスルホキシド、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、トリメチルスルホンのようなスルホン；トリメチルアミン、トリエチルアミン、N-メチルピロリジン、N-メチルピペリジン、N-メチルモルホリン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、フェノールまたはクレゾールのような置換ベン

ゼンが挙げられる。

不溶性の部分は濾過、好ましくは加圧濾過によつて除去することができる。このようにして得られるコーティング剤中でのポリマー濃度は、溶液に対して50重量%以下、好ましくは30重量%以下、特に20重量%以下である。

溶液を調製する際に、更に感光性に悪い影響を及ぼさない通常用いられている添加剤を加えることができる。この例は、つや消し剤、伸張剤、微粉状充填剤、耐炎剤、発輝剤、酸化防止剤、耐光剤、安定剤、染料、顔料、粘着剤および耐ハロ染料である（これらは、例えばUS-PS 4349619号に記載されている。）。

コーティング剤は、浸漬剤、刷毛塗り法およびスプレー塗布法、遠心塗布法、カスケード法および布被覆法のような通常の方法によつて適当な基材乃至キャリヤ材料上に塗布される。適当な基材は合成樹脂、金属、金属合金、半金属、半導体、ガラス、セラミックスおよび SiO_2 や Si_3N_4 のような他の無機材料である。次いで、

特開昭59-219330 (18)

溶剤を所望により加熱し、かつ所望により真空中で除去する。粘着性が無く、乾燥した均一なフィルムが得られる。コーティングされるフィルムはそれぞれの利用に応じて、膜厚は約500 μm 以上まで、好ましくは0.5～500 μm 、特に1～50 μm である。

本発明のポリイミドは、Zがベンゾフェノンテトラカルボン酸の基である式Iの構成要素を少なくとも5 mol %含むときに自己架橋性であり、照射によつて架橋することが見出された。感光性はそのような構成要素の含量が増すと増大するので、含量は少なくとも50 mol %、好ましくは少なくとも80 mol %特に少なくとも90 mol %が好都合である。

このようなポリイミドの保護フィルムは、例えば熱安定性が高くなるように照射によつて更に改質することができる。またそのようなポリイミドをレリーフ像用の写真記録材料として使用できる可能性がある。照射による直接架橋によつて、増感剤のような添加剤が不要となり、

保護層および形成像はすぐれた電気的特性を示す。更に保護層および形成像は高い熱安定性を有し、また熱をかけたときに全く、または僅かしか収縮しないので、實際上複製構造に全く歪みが認められず応用時に重要な長所となる。

本発明の他の対象は、溶液中に前記の照射感光性のポリイミドを含有するコーティング材料、そのようなポリイミドでコーティングされたキャリア材料、およびその材料の保護層と写真レリーフ像製造に対する用途である。層厚はこれらの応用の場合には好ましくは0.5～100 μm 、より好ましくは1～50 μm 、特に1～10 μm である。

写真構造の形成乃至光架橋はエネルギーの高い線照射、例えばUV-領域の光、レントゲン線、レーザー光、電子線等によつて行われる。本発明の材料は、保護フィルム、不動態塗料の製造に、および熱安定性レリーフ像用の写真記録材料として特に適している。

利用分野は、例えば電子工業および電子工学、

保護塗料、絶縁塗料および不動態化塗料、電子工学用、捺染印刷用および写真工業用のフォトマスク、印刷回路、印刷版および集積回路製造用の腐刻レジスト、レントゲンマスク製造用のリレー、結合停止塗料(Löststopplack)、多重回路用誘電体、液晶表示用構成要素等である。

保護フィルムの製造は、じか露光によつて行われるが、露光時間は実質的に層厚と感光性に従う。

写真レリーフ構造の形成は、フォトマスクを介した画像露光、次いで未露光部分を溶剤または溶剤混合物によつて除去する現像、更に所望によつて形成された像を熱によつて後処理して安定化することにより行われる。

本発明の他の対象はレリーフ構造を作る方法である。現像剤としては例えば前述の溶媒が適している。

本発明による材料のポリマー層は多くの用途に十分な、部分的に高い感光性を示し、直接光架橋することができる。保護フィルムおよびレ

リーフ像は、高い接着性を有し、また熱的、機械的および化学的耐性にすぐれている。熱による後処理で僅かな収縮しか認められない。更に感光性とするため、または感光性を高めるために添加剤を加える必要がない。この材料は貯蔵安定性があるが、光の作用前には保護することが望ましい。

下記の例により本発明を更に詳しく説明する。

A) 製造例

例1：攪拌器、滴下漏斗、内部温度計および窒素導入管を備えた円筒状容器内で、窒素ガス雰囲気下、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-тетраметилдифенилметан 0.16 g (0.04 mol) をN-メチルピロリドン(NMP) 130 ml に溶かし、0～5℃に冷却する。ここでベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物(BTDA) 12.88 g (0.04 mol) を調製し、少量ずつ4時間かけて加える。最後の添加の30分後に、トリエチルアミン 8.9 g (0.09 mol) および無水酢酸 36.7 g (0.36 mol) を滴下して生

成したポリアミド酸を環化してポリイミドにする。室温で16時間かくはんした後、溶液を強くかきまぜながら2ℓの水に注ぎ、沈殿した生成物を濾過する。生成物を新たに水2ℓで処理し、濾過して80℃にて真空乾燥する。NMPの0.5%溶液として25℃で測定した固有粘度 η_{inh} は0.79 dl/gである。微分走査熱量計(DSC)で測定したガラス転移温度(Tg)は309℃である。

例2: BTDA 50 mol%とピロメリット酸ジ無水物(PMDA) 50 mol%の混合物を使用して例1と同様の操作を行う。得られたポリマーの性質:

$$\eta = 0.75 \text{ dl/g}$$

$$Tg = 403^\circ\text{C}$$

例3: 例1に従つて、種々のジアミンまたはジアミン混合物を当量のBTDAと反応させ、次いで環化してポリイミドとする。ジアミンおよびそれから生成したポリイミドの性質を表1に概括する。

特開昭59-219330 (19)

表 1

例	ジアミン	$\eta_{inh}(dl/g)$	Tg(°C)
3		0.92	439
4		0.64	408
5		0.70	310
6		0.25	326

表 1 (続 き)

例	ジアミン	$\eta_{inh}(dl/g)$	Tg(°C)
7		0.51	260
8		0.56	283
9	例1のジアミン (50mol%) 例3のジアミン (50mol%)	0.76	377
10	例7のジアミン (50mol%) 例3のジアミン (50mol%)	0.62	323

表 1 (続 き)

例	ジアミン	$\eta_{inh}(dl/g)$	Tg(°C)
11		0.78	364
12		0.592	429
13		0.773	392

特開昭59-219330 (20)

表 1 (続 き)

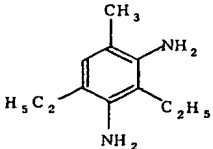
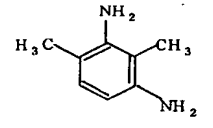
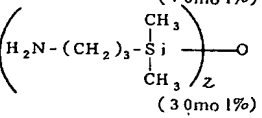
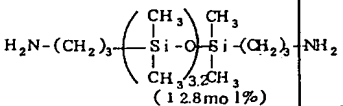
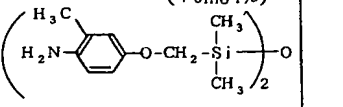
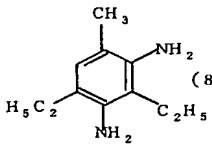
例	ジアミン	$\eta_{inh}(dl/g)$	T _g (°C)
14		0.606	390
15		0.438	386
16	3,6-ジアミノドゥロール (70mo1%)  (30mo1%)	0.705	276

表 1 (続 き)

例	ジアミン	$\eta_{inh}(dl/g)$	T _g (°C)
17	3,6-ジアミノドゥロール (87.2mo1%)  (12.8mo1%)	0.525	342
18	3,6-ジアミノドゥロール (70mo1%)  (30mo1%)	0.441	305
19 ¹⁾	 (80mo1%) H2N-(CH2)6-NH2 (20mo1%)	0.48	329

1) BTDA 10mo1%をPMDAにおきかえる

表 1 (続 き)

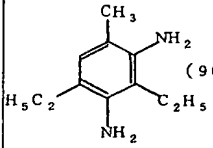
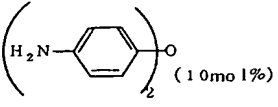
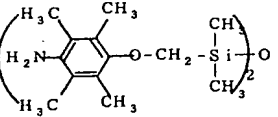
例	ジアミン	$\eta_{inh}(dl/g)$	T _g (°C)
20 ¹⁾	 (90mo1%)  (10mo1%)	0.534	386
21		0.08	130
22	3,6-ジアミノドゥロール (90mo1%) 例2のジアミン(10mo1%)	0.397	377

表 1 (続 き)

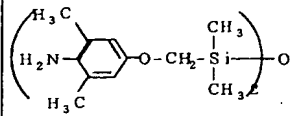
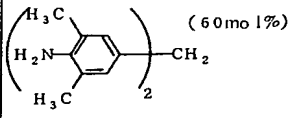
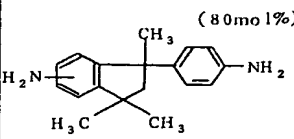
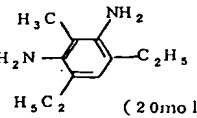
例	ジアミン	$\eta_{inh}(dl/g)$	T _g (°C)
23		0.189	154
24	 例23のジアミン(40mo1%)	0.303	230
25	 (80mo1%)  (20mo1%)	0.60	333

表 1 (続 き)

例	ジアミン	$\eta_{inh}(dl/g)$	Tg(°C)
26	<p>(20mol%)</p> <p>(80mol%)</p>	0.425	378

例 27 : 例 1 に記載した装置で、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジエチルジフェニルメタン 4.89 g (0.017 mol) と BTDA 5.57 g を NMP 42 ml 中で反応させる。2 時間後に温度を 50 °C に上げる。1 時間後に BTDA

特開昭 59-219330 (21)

5.5.7 mg を添加し、更に 3 時間 50 °C でかきまぜる。新たに BTDA 5.5.7 mg を添加し、更に 2 時間 50 °C でかきまぜる。室温に冷却後、トリエチルアミン 5.5 ml と無水酢酸 15 ml を加え、一夜室温でかきまぜる。次にポリマーを水中に混合することによって沈澱させ、濾過し、乾燥する。ポリマーの性質 :

$$\eta = 0.70 \text{ dl/g}$$

$$Tg = 282^\circ\text{C}$$

例 28 - 34 : 例 1 に従つて、ジアミンまたはジアミン混合物を当量のピロメリット酸ジ無水物と反応させ、次いで環化してポリイミドにする。ジアミンとポリイミドの性質を表 2 に総括する。

例 35 および 36 : 例 1 に従つてジアミンを当量の 4, 4'-メチレンジフタル酸無水物と反応させ、次いで環化してポリイミドにする。ジアミンとポリイミドの性質を表 2 に総括する。

表 2

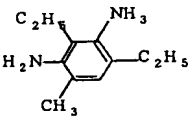
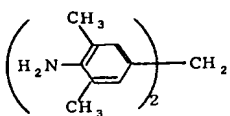
例	ジアミン	$\eta_{inh}(dl/g)$	Tg(°C)
28	<p>(50mol%)</p> <p>(25mol%)</p> <p>2,4-ジアミノベンズニトリル (25mol%)</p>	0.75	437
29	<p>(60mol%)</p> <p>(40mol%)</p>	0.83	513

表 2 (続 き)

例	ジアミン	$\eta_{inh}(dl/g)$	Tg(°C)
30		-1)	375
31	<p>例 30 のもの (70mol%)</p> <p>(30mol%)</p>	1.002	423
32	<p>例 1 のもの (40mol%)</p> <p>(30mol%)</p> <p>(30mol%)</p>	-1)	494

特開昭59-219330 (22)

表 2 (続 き)

例	ジアミン	$\eta_{inh}(dl/g)$	T _g (°C)
33	例 30 のもの (70mol%) 2,4-トリアルキルアミン (30mol%)	0.868	425
34		0.576	>500
35		0.352	281
36	例 30 のもの	0.596	319

* 融点: 乾固 490°C

1) 測定せず

B) 応用例

片面銅 プラスチックコーティング板に、5%のポリマー溶液を遠心塗布し、次いで空気循環炉中で溶媒を除去することによつて薄いポリマーフィルムを形成する。溶媒としてはN-メチルピロリドンを使用する。

このようにして得たコーティング板を、フォトマスク (Stouffer の模) を介して室温にて18 cmの距離から1000 WのUV-ランプで露光する。露光した板を次いで溶剤で現像し、未露光部分のポリマーフィルムを除去する。レリーフ像の可視化は次にFeCl₃-溶液を用いた銅露出面の腐刻によつて行う。

露光時間、使用した現像剤および感光性 (21段階 Stouffer 感度指標) を表3に総括する。MEKはメチルエチルケトンである。

表 3

ポリマー (例番号)	露光時間 (秒)	現 像 剤	感 度 (Stouffer-指標)
1	10	NMP	6
2	40	NMP	7
3	20	NMP	7-8
4	10	NMP	5
5	10	NMP	6-7
6	120	NMP	9-10
7	4	NMP	6
8	10	NMP	9
9	5	NMP	7
10	4	NMP	6
11	15	NMP	8-9
12	15	NMP	6
13	6	NMP	6
14	10	NMP	7
15	120	NMP	5
16	30	NMP	8
17	30	NMP	6
18	240	CHCl ₃	5
19	120	NMP	6
20	130	NMP	5
21	600	トルエン	3
22	120	NMP	8
23	600	トルエン	6-7
24	240	NMP	6-7
25	600	CHCl ₃	2
26	120	NMP	5-6
27	2.5	NMP/MEK (1:2)	6